

5. Никитенков Н.Н. О роли поверхностных коллективных возбуждений в возбуждении вторичных атомов при распылении // XII Всес. конф. по эмиссионной электронике: Тез. докл. – Ташкент, 1984. – Секц. IV, V. – С. 83.
6. О проявлении взаимодействия атомных частиц, движущихся вблизи поверхности металлов, с плазмонами в экспериментах по ионно-фотонной эмиссии / Никитенков Н.Н.; Томский политех. ин-т. – Томск, 1985. – 21 с. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 05.11.1985, № 1378 – 85.
7. Никитенков Н.Н. О возбуждении атома, движущегося вблизи металлической поверхности, поверхностными плазмонами // I научно-практ. конф. памяти акад. Л.В. Киренского: Тез. докл. – Красноярск, 1985. – С. 87.
8. Fuchs P., Kliwer K.L. Surface plasmon in a semi-infinite free-electron gas // Phys. Rev., B. – 1971. – V. 3. – P. 2270–2276.
9. Лоудон Р. Квантовая теория света. – М.: Мир, 1969. – 624 с.
10. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твёрдых телах. – М.: Мир, 1965. – 465 с.
11. Поп С.С., Белых С.Ф., Дробнич В.Г., Ферleger В.Ф. Ионно-фотонная эмиссия металлов. – Ташкент: ФАН, 1989. – 199 с.
12. Стриганов А.Р., Одинцова Г.А. Таблицы спектральных линий атомов и ионов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 850 с.
13. Lucas A.A. Self-image excitation mechanism for fast ions scattered by metal surfaces at grazing incidence // Phys. Rev., B. – 1979. – V. 20. – P. 4991–5000.
14. Кухаренко Ю.А., Фридрихов С.А. Резонансное упругое рассеяние медленных электронов в твердых телах вблизи порогов неупругих каналов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982. – № 1. – С. 43–47.

УДК 531:534.536.425

## ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИПА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК. Ч. 3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЛИ АММОНИЯ

В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

Юргинский технологический институт ТПУ. г. Юрга  
E-mail: adm@ud.tpu.edu.ru

Методами ультразвуки и теплофизики изучаются полиморфные свойства неорганических солей аммония: перхлората аммония ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), его дейтерированного аналога ( $\text{ND}_4\text{ClO}_4$ ) и персульфата аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

Неорганические соли аммония играют заметную роль в физике и химии твёрдого состояния. Многоатомный катион с водородными связями при сравнительно низкой энергии активации его пространственной переориентации приводит к сложной картине ионного беспорядка в кристаллических соединениях аммония при изменении внешних условий. При этом инициируются как структурные фазовые переходы (полиморфные превращения), так и твёрдофазные химические реакции (термические разложения, взрывы). Структурно нестабильны почти все известные соли аммония [1], химическая же нестабильность свойственна, в основном, соединениям аммония с многоатомными анионами типа азиды аммония (анион  $\text{N}_3^-$ ), нитрата аммония ( $\text{NO}_3^-$ ), перхлората аммония ( $\text{ClO}_4^-$ ), персульфата аммония ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) и др. Последнее наводит на мысль о том, что в сложных солях аммония возникает дополнительная нестабильность кристаллической решётки за счёт ориентационного беспорядка анионов. Структурная и химическая нестабильности, как известно [2], могут находиться в определённой связи друг с другом, а именно: полиморфные превращения скачкообразно меняют скорость химической реакции, а иногда и вообще делают химическую реакцию только принципиально возможной. В свете изложенного становится очевидной актуальность сведений о полиморфизме химически реагирующих кристаллов на основе сложных соединений аммония. Кроме того, исследование перхлората аммония (ПХА, хлорнокислый аммоний,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), широко используе-

мого в технологиях твёрдых ракетных топлив, пиротехнических средств и взрывчатых веществ, интересно и в чисто прикладном аспекте, так как проблема устойчивости изделий с применением ПХА не снимается с повестки дня уже длительное время.

Неорганические соли аммония, в частности, галогениды, при возможности принято исследовать с частичной или полной заменой протия на дейтерий путём изучения изотопического эффекта. Не является исключением в этом плане и перхлорат аммония, хотя к настоящему времени проведено ограниченное число исследований свойств  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$ .

Данная работа является продолжением задуманной нами серии публикаций по результатам акустических и теплофизических исследований ориентационного полиморфизма в ионно-молекулярных кристаллах [3, 4]. Как и в [4] наше внимание уделяется изучению особенностей полиморфных превращений, обусловленных переориентацией атомных группировок разного состава и строения. Цель работы состоит в изучении структурно-фазового поведения перхлората аммония и его дейтерированного аналога методами ультразвуки и теплофизики в широком интервале температур (от 77 до 625 К), включающем ромбически-кубическое полиморфное превращение  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ II} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ I}$  при температуре  $T_c = 513 \text{ K}$  (по разным литературным источникам  $T_c$  от 511 до 517 К [5], а также структурно – фазовой стабильности персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в температурной области, предшествующей его термическому разложению до пиросульфата аммония

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Ранее одним из авторов были получены предварительные результаты по акустическим аномалиям и особенностям теплового расширения поликристалла ПХА [5, 6]. Здесь они уточнены, расширены на случай монокристалла и дополнены измерениями теплоемкости и теплопроводности.

Экспериментальный комплекс наших исследований состоял из двух установок для измерений скоростей ультразвука (на одной из них измерялось также внутреннее трение), двух установок для измерения теплоемкости и установок для измерения коэффициентов теплопроводности и температурного линейного расширения. Технические характеристики установок и детали экспериментальных исследований на них были приведены в [4].

Объектами исследования служили хлорнокислый аммоний и персульфат аммония промышленного производства препаративной фракции (размер частиц 10...50 мкм) марки "хч". Образцы для исследований прессовались из порошкового препарата в вакуумной прессформе с подогревом до плотности  $1,90 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , что лишь приблизительно на 3 % меньше плотности монокристалла ПХА ромбической модификации. Образцы представляли собой таблетки диаметром 20 мм и толщиной до 5 мм. Для акустических экспериментов и при измерении температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) из прессованных таблеток вырезались стержни прямоугольного сечения (от 2 до 5 мм). Длина образцов для акустических исследований специально подбиралась для получения полуволнового вибратора на используемой частоте пьезокварцевого преобразователя X-среза 100 кГц. Монокристаллы ПХА выращивали из водных растворов методом медленного испарения при комнатной температуре. Монокристаллы представляли собой пластинки размерами до 25 мм и толщиной до 5 мм. Нагрев образцов персульфата аммония осуществляли в печи на воздухе; скорость нагрева варьировали от 2 до 0,1 град/мин. Время одного эксперимента составляло 2...3 ч, что существенно превышало время индукционного периода реакции  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2$  ( $\tau \approx 22$  мин при 443 К) [7].

По несколько сокращённой программе был исследован дейтерированный аналог ПХА ( $\text{ND}_4\text{ClO}_4$ ). Его получали по известной в литературе для подобных случаев технологии путём многократного (в нашем случае 10 раз) растворения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  в тяжелой воде ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Именно такой перекристаллизации, в частности, был подвергнут ромбический дейтерированный перхлорат аммония  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$  в работе [8].

**1. Теплопроводность.** Значение коэффициента теплопроводности  $\lambda$  образцов ПХА вблизи комнатной температуры по нашим измерениям составляет 0,55 Вт/м·К, что почти на порядок превышает величину  $\lambda$  этого вещества, приведенную в [9]. Температурная зависимость теплопередачи в ПХА по нашим данным приведена на рис. 1: она необычна по сравнению с линейной зависимостью  $\lambda(T)$  в термодинамически лабильных диэлектриках при температурах, выше дебаевских. В области полиморфного превращения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ II} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ I}$  решетчатая

теплопроводность проходит через сравнительно глубокий минимум, что согласуется с видом  $\lambda(T)$  в области фазовых переходов в ряде поликристаллических окислов со структурой шпинели [10]. Кроме указанной аномалии, теплопроводность образцов ПХА на концах выделенного интервала температур имеет две точки перегиба при температурах приблизительно 250 и 450 К. Согласно качественным представлениям [11] нестандартная зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в сильно неоднородных структурах типа пористых диэлектриков действительно должна иметь точку перегиба. Такая точка указывает на конкурирующие действия различных механизмов релаксации. Открытым остается лишь вопрос — почему их две на рис. 1?

**2. Акустика и тепловое расширение.** Весьма примечательный акустический спектр ПХА наблюдается как в области полиморфного превращения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ II} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ I}$ , так и при низких температурах ( $T < 200$  К). На рис. 2 представлены температурные изменения скорости продольных волн (в стержне)  $v_l$  и внутреннего трения  $Q^{-1}$  при термоциклировании образцов  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Наличие двух максимумов  $Q^{-1}$ , сопровождающихся скачками скорости звука при 475 и 512 К, позволяет нам предположить, что известный в литературе ромбически-кубический фазовый переход в ПХА имеет предшественника. Вопрос заключается только в том, реализуются ли два последовательных и независимых структурных превращения или мы имеем дело с одним, но более сложным, чем известно в литературе полиморфным превращением  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ II} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ I}$ ?

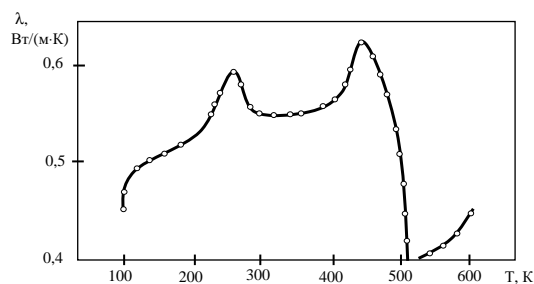


Рис. 1. Теплопроводность поликристалла  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

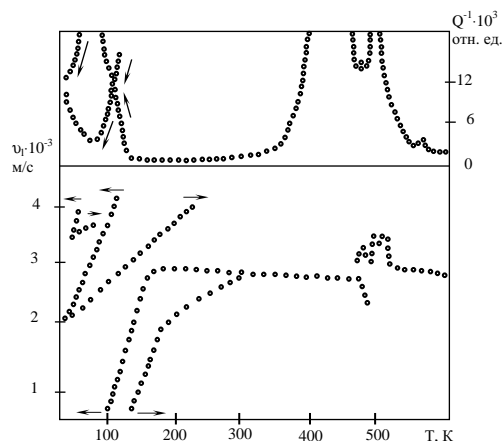


Рис. 2. Температурные изменения скорости ультразвука и внутреннего трения в поликристалле  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (стрелками показаны направления изменения температуры)

Другая особенность акустики ПХА связана с осцилляциями обоих параметров ( $\nu$  и  $Q^{-1}$ ) в интервале 475...512 К. Как показали наши dilatометрические исследования (рис. 3), осциллирует и ТКЛР, однако, в основном, не в области пред-, а постперехода. Эти удивительные результаты по осцилляторному поведению звука в образцах ПХА и их удлинению в окрестности точки фазового перехода в совокупности демонстрируют, возможно, равновесную самоорганизацию вещества.

Полученные нами результаты в окрестности точки полиморфного превращения  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ II} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ I}$  согласуются с результатами поляризационно-оптических исследований кристаллов ПХА при температурах от 511 до 518 К [12]. Как оказалось, различные условия релаксации возникающих механических напряжений приводят к разным морфологическим типам полиморфных превращений в области пред- и постперехода: при более высоких температурах (516...518 К) идёт превращение мартенситного типа, тогда как вблизи точки перехода со стороны пониженных температур (511...513 К) наблюдается картина, соответствующая морфологии поатомного перехода. По нашим данным предвестники полиморфного превращения (образование и рост обычных (непреломляющих) зародышей кубической фазы в объёме кристаллов ромбической фазы) происходит гораздо раньше, по крайней мере, при 470...475 К. В интервале 475...510 К акустические параметры осциллируют. Особая специфика роста исключительно зародышей мартенситного типа через этап остановки (рост-остановка — быстрый рост-остановка) в области постперехода (514...522 К) и даёт нам, по-видимому, “затухающую” по всплескам макроскопического параметра удлинения образца (ТКЛР) температурную зависимость  $\alpha(T)$ . Вероятнее всего, что характер перемещения молекул через границу раздела фаз при полиморфном превращении в любом случае остаётся кооперативным.

Восходящая ветвь высокотемпературного максимума внутреннего трения  $Q^{-1}$  (рис. 2) начинается задолго до структурной перестройки в ПХА (при  $T \geq 350$  К). Этот факт трудно интерпретировать однозначно. Не исключено, однако, что такая ранняя на температурной шкале аномалия  $Q^{-1}$  обусловлена дополнительным влиянием на стабильность ПХА его термохимией (термическим разложением).

Среднее время проведения одного акустического эксперимента в области  $T > 300$  К составляло 7 ч. Степень разложения образцов ПХА, оценённая по измеренной их массе до и после эксперимента, зависела от максимальной температуры и при  $T_{\text{max}} = 600$  К составляла 30...50 %, т.е. образец разлагался существенно. Естественным образом возникал вопрос о том, какой вид имеет акустический спектр предварительно термически разложенных образцов ПХА? Нами выполнены подобные эксперименты, а типичные результаты представлены на рис. 4 (подготовленные к измерениям образцы выдерживались в печи до степени разложения 30 %). Сравнение этих данных с соответствующей частью

спектра на рис. 2 показывает, что в случае нагревания образцов ПХА, не отягощенных химической реакцией, чётко регистрируются три минимума скорости звука при температурах 405, 508 и 520 К (полностью исключить повторного термического разложения не удаётся; в описываемом случае оно составило 15 %). Таким образом, полиморфное превращение  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ II} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ I}$  является двухстадийным: при более низких температурах (508 К) появляются и растут “обычные” зародыши кубической фазы, при более высоких температурах (520 К) реализуется полиморфный переход “мартенситного” типа. В интервале 350...405 К в решётке кристаллов ПХА происходит, по-видимому, релаксационный процесс, природа которого не вполне ясна.

Аналогичная картина наблюдалась и при исследовании персульфата аммония. Основным итогом проведенных исследований является обнаружение во всех образцах персульфата аммония мощной акустической аномалии при температурах, предшествующих термическому разложению в пиросульфат аммония (рис. 5). При этом величина скачка скорости ультразвука  $\Delta \nu / \nu$  достигает 30 %, а максимум внутреннего трения  $Q^{-1}$  выходит за пределы разрешающей способности установки. Температура, при которой наблюдается данная акустическая аномалия, варьируется от образца к образцу в пределах  $T_{\text{cl}} = 391...399$  К. В частности, отжиг образца персульфата аммония при 368 К в течение 0,5 ч, приводит к увеличению  $T_{\text{cl}}$  по сравнению с исходным образцом на 8°. Вид аномальных изменений  $\nu$  и  $Q^{-1}$  в окрестности  $T_{\text{cl}}$  свидетельствует о том, что при указанной температуре в  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  происходит структурная перестройка по типу фазового перехода 1-ого рода.

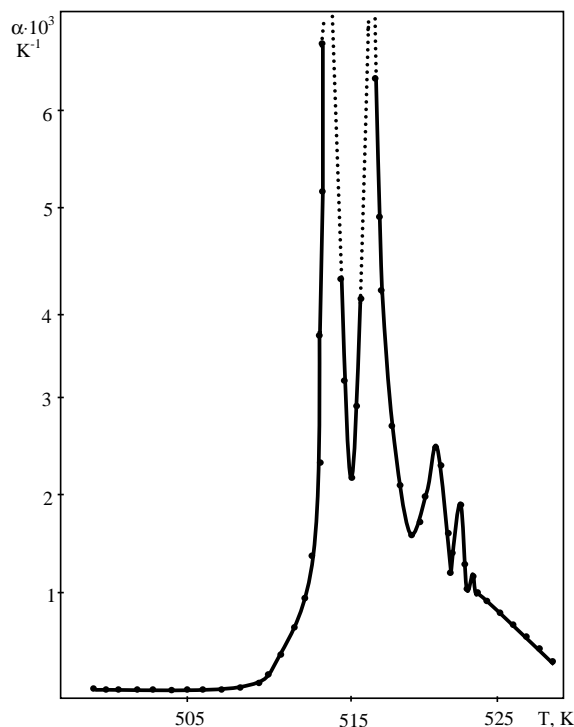


Рис. 3. Аномальная зависимость коэффициента линейного расширения поликристалла ПХА

Кроме описанного основного сценария при  $T_{cl}$  дополнительно регистрируется незначительная акустическая аномалия при  $T_{c2}=403...409$  К в виде минимума на кривой  $v_1(T)$  и размытого максимума  $Q^{-1}$ . Вид этих аномалий соответствует “акустическому портрету” фазового перехода 2-ого рода.

Таким образом, непосредственно перед началом термохимического разложения кристалла персульфата аммония в его решетке происходят последовательно два структурных фазовых перехода, существенно повышающие реакционную способность данного вещества. Детали структурной перестройки  $(NH_4)_2S_2O_8$  в области 391...409 К подлежат выяснению.

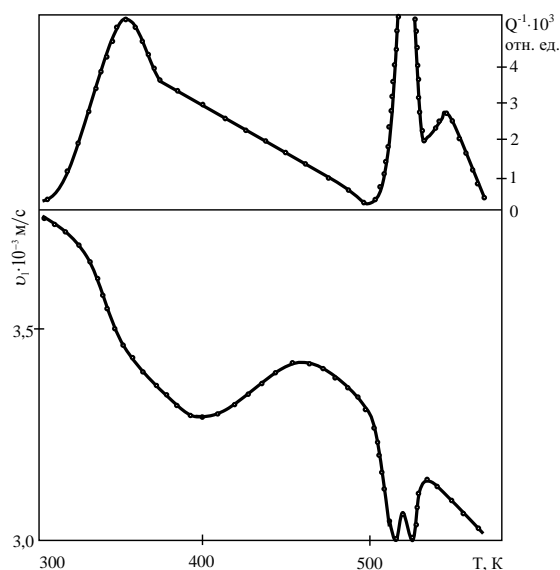


Рис. 4. Температурные изменения скорости ультразвука и внутреннего трения в предварительно термически разложившем поликристалле  $NH_4ClO_4$  (степень разложения 30 %)

Модель ориентационного беспорядка в разупорядоченных кубических фазах изоструктурных перхлоратов одновалентных металлов рассмотрена Стрёмме в [13]. В монографии [1] осторожно вводится представление о возможном существовании в кристалле с ориентационным беспорядком нескольких форм для одной и той же модификации вещества (в современной научной литературе чаще используют термин “изоструктурный фазовый переход”). Применительно к  $NH_4ClO_4$  I в этом плане можно говорить о низкотемпературной и высокотемпературной кубической фазе ПХА. Тогда согласно полученным нами акустическим данным (рис. 2 и 4) известное ромбически-кубическое полиморфное превращение  $NH_4ClO_4$  II  $\rightarrow$   $NH_4ClO_4$  I следует трактовать как переход в низкотемпературную кубическую форму с переориентацией перхлорат-иона по 8-и возможным позициям. В акустических экспериментах он сопровождается значительной аномалией регистрируемых параметров (функции  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  терпят разрыв), что указывает на реализацию фазового перехода 1-ого рода. При дальнейшем повышении температуры в пределах той же кубической фазы ПХА степень беспорядка в

анионной подрешётке возрастает за счет увеличения числа возможных переориентаций иона  $ClO_4^-$ . Этот факт сопровождается дополнительной акустической аномалией, которая менее выражена (параметры изменяются плавно) и свидетельствует о том, что происходит “мягкий” переход (фазовый переход преимущественно 2-ого рода).

Таблица 1. Скорость и затухание ультразвука в персульфате аммония

$T, K$	$v_1, m/s$	$Q^{-1} \cdot 10^{-3}$ отн. ед.	$T, K$	$v_1, m/s$	$Q^{-1} \cdot 10^{-3}$ отн. ед.	$T, K$	$v_1, m/s$	$Q^{-1} \cdot 10^{-3}$ отн. ед.
293	2500	1,8	383	2210	11,2	407	2080	7,2
303	2470	0,8	393	2150	18,0	409	2100	7,0
313	2430	1,0	395	2090	—	411	2110	7,0
323	2400	1,9	397	1990	—	413	2115	6,9
333	2370	2,8	399	1660	—	423	2105	7,0
343	2330	4,0	399,5	2240	—	433	2100	7,1
353	2300	5,4	401	2060	11,5	443	2080	7,0
363	2270	6,6	403	2065	8,6	453	2050	7,0
373	2240	8,0	405	2070	7,8	473	2055	7,0

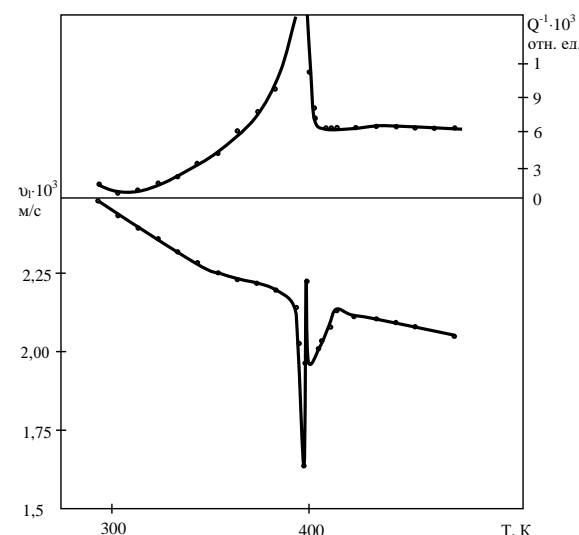


Рис. 5. Температурная зависимость скорости и затухания ультразвука в персульфате аммония

Таким образом, полиморфное превращение  $NH_4ClO_4$  II  $\rightarrow$   $NH_4ClO_4$  I происходит в два этапа с нарастанием степени ориентационного беспорядка в анионной подрешётке из-за увеличения числа возможных кристаллографических положений иона с повышением температуры кристалла.

Сложный и не совсем обычный спектр акустических характеристик ПХА получен и в низкотемпературном пределе (рис. 2). В режиме охлаждения образцов перхлората от комнатной температуры в окрестности  $T=175$  К происходит смена знака производной  $dv/dT$ . При дальнейшем понижении температуры  $v_1 \rightarrow 0$  и с приближением к температуре жидкого азота дважды – вблизи  $T \approx 135$  и  $\approx 95$  К – регистрируется “вторичный” звук, т.е. вместо одного появляются два резонанса акустического вибратора. Соотношения между двумя скоростями звука в указанных температурных точках примерно одинаковы и составляют 1,7. Параллельные по темпера-

турной шкале данные по изменению  $Q^{-1}(T)$  показывают, что поглощение одной акустической волны в образце перхлората растёт, а второй — падает.

При обратном ходе температуры (размораживании) акустическая диаграмма воспроизводится, но со значительным гистерезисным эффектом — смена знака  $dv/dT$  происходит вблизи комнатных температур (на рис. 2 изменение  $Q^{-1}(T)$  показано только при охлаждении). Подобный описанному акустический эффект наблюдался при полиморфных превращениях в ряде ионно-молекулярных кристаллов и был назван акустическим расщеплением [5, 14]. Из рис. 2 следует, что при 80 К акустическое расщепление не снято, и это указывает на решёточную неустойчивость ПХА при температуре жидкого азота. Сопоставляя наши результаты (рис. 2) и тщательные рентгеноструктурные исследования решётки  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  работы [15], можно констатировать совпадающие аномалии акустических и структурных параметров при 120...130 и 220 К и считать, что при указанных температурах происходят два изоструктурных фазовых перехода.

Низкотемпературные изменения акустических параметров дейтерированных образцов ПХА ( $\text{ND}_4\text{ClO}_4$ ) приведены на рис. 6. Как и в случае с  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (рис. 2), функции  $v_l(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  дейтерированного ПХА имеют сложный вид с близкими значениями температур акустических аномалий (по отношению к  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ): 230 К (особенно резко выраженная аномалия), 222, 138, 93 и 83 К. Таким образом, в целом решётка  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$  в низкотемпературной области сохраняет особенности поведения решётки  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и демонстрирует их в более явном виде. Наблюдаемое в  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  акустическое расщепление в данном случае отсутствует.

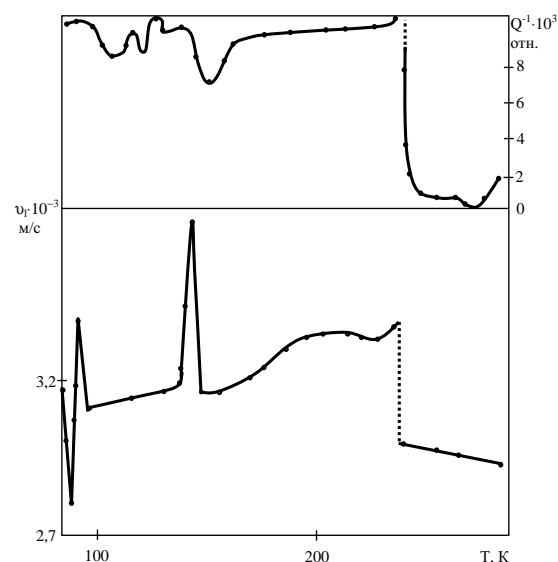
**3. Теплоемкость.** Прецизионные измерения молярной теплоёмкости  $C_p$  в области низких температур ( $T < 300$  К) не выявили никаких аномалий в температурной зависимости  $C_p(T)$  как в случае с  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , так и в случае с  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$ . Различие же между теплоёмкостью  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$  заключается в том, что в первом она всегда меньше и эта разница возрастает с ростом температуры (табл. 2).

В аммониевых солях структурный порядок или беспорядок при низких температурах обычно связывают с переориентацией катиона [1]. Ориентационное упорядочение (разупорядочение) части ионов аммония в решётке ПХА представляют следующим образом. Внутри каждой элементарной ячейки с ионом  $\text{NH}_4^+$  в её центре связи N-H направлены в сторону соседних ионов хлората. В этом случае у каждого иона аммония есть две возможные ориентации (рис. 7). В упорядоченной форме при низких температурах все ионы имеют одну и ту же параллельную ориентацию, делающую систему аналогом сегнетоэлектрика или ферромагнетика. С повышением температуры ионы разупорядочены по указанным двум возможным ориентациям, доступным каждому из них (совокупность элементарных ячеек в этой фазе обладает эффективным цен-

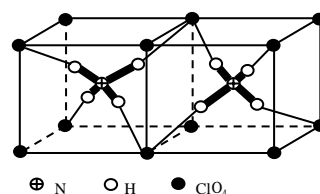
тром симметрии) [1]. Вклад в теплоёмкость от вращения аммония составляет более 16 % от общей (суммарной) теплоёмкости. Можно предположить, что акустические аномалии ПХА при 138 К могут быть обусловлены вращением иона  $\text{NH}_4^+$ .

**Таблица 2.** Теплоёмкость  $C_p$  (Дж/моль·К)  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (числитель) и  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$  (знаменатель) в зависимости от температуры, К

T	$C_p$	T	$C_p$	T	$C_p$	T	$C_p$	T	$C_p$	T	$C_p$
80	71,2	130	89,7	180	102,8	230	114,6	280	124,3	330	134,7
	75,4		93,9		106,9		119,0		131,6		144,3
90	76,5	140	92,5	190	105,1	240	116,8	290	126,5	340	136,7
	80,7		96,6		109,3		121,6		134,3		146,7
100	80,4	150	95,1	200	107,5	250	118,8	300	128,7	350	139,5
	84,6		99,3		111,7		124,0		137,0		149,1
110	83,7	160	97,8	210	109,8	260	120,5	310	130,8	360	140,4
	87,9		101,9		114,0		126,6		139,5		151,4
120	86,9	170	100,3	220	112,2	270	122,3	320	132,7	370	142,3
	91,0		104,4		116,5		129,1		141,8		153,7



**Рис. 6.** Низкотемпературные изменения скорости ультразвука и внутреннего трения в поликристалле  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$



**Рис. 7.** Две ориентации иона аммония  $\text{NH}_4^+$  в решётке ПХА [9, 16]

Таким образом, методами ультраакустики и теплофизики исследован полиморфизм солей аммония и обнаружен ряд аномалий их акустических, упругих и теплофизических свойств. Как в области повышенных ( $>300$  К), так и в области пониженных ( $<300$  К) температур решётка ПХА ведёт себя сложным образом и допускает ряд полиморфных превращений из-за разупорядоченности обеих подрешёток. Известное по литературным источникам полиморфное

превращение  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ II} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4 \text{ I}$  на самом деле происходит в два этапа или ромбически-кубическому превращению при 513 К предшествует структурный переход при 475 К в нестабильную фазу. В интервале 475...512 К наблюдается осцилляция акустических параметров, а в области постперехода осциллирует ТКЛР. Такое поведение указанных параметров, вероятно, обусловлено одновременным протеканием полиморфного превращения, химической реакции и

сублимации. При пониженных температурах (охлаждение до жидкого азота) в ПХА регистрируются акустические аномалии, наличие которых допускает возможность четырёх изоструктурных фазовых переходов. Термохимическому разложению кристалла персульфата аммония предшествуют два последовательных структурных фазовых перехода, существенно повышающие реакционную способность данного вещества.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. В 2-х ч. / Пер. с англ. под ред. Г.Н. Жижикина. — Ч. 1. — М.: Мир, 1982. — 434 с.
2. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. — М.: Металлургия, 1972. — 480 с.
3. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Полиморфные превращения типа ориентационный порядок — беспорядок. Ч. I. Общие представления // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 4. — С. 17–22.
4. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Полиморфные превращения типа ориентационный порядок — беспорядок. Ч. II. Азотсодержащие ионно-молекулярные кристаллы натрия // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 6. — С. 11–17.
5. Беломестных В.Н. Физико-химическая акустика кристаллов. — Томск: Изд-во ТРОЦа, 1998. — 183 с.
6. Беломестных В.Н., Гринева М.Н., Поздеева Э.В. Дилатометрические исследования перхлората аммония // Известия вузов. Физика. — 1981. — № 5. — С. 128. (Деп. в ВИНТИ № 1784–81).
7. Болдырев В.В., Ворсина И.А., Гришакова Т.Е., Михайлов Ю.И. КР — спектроскопическое наблюдение первичной стадии термического разложения персульфатов // Доклады АН СССР. — 1989. — Т. 306. — № 3. — С. 647–649.
8. Brown R.J.C., Weir R.D., Westrum E.F., (Jr). The thermodynamics is of heat capacities and related data of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  and  $\text{ND}_4\text{ClO}_4$  // J. Chem. Phys. — 1989. — V. 91. — № 1. — P. 399–407.
9. Solymosi F. Structure and stability of salts of halogen oxyacids in the solid phase. — Budapest: Akad. Kiado, 1977. — 467 p.
10. Вишневецкий И.И., Скрипак В.Н. Поведение решеточной теплопроводности в области фазовых переходов // В сб.: Теплофизические свойства твердых веществ. — М.: Наука, 1973. — С. 44–48.
11. Гладков С.О. Теплопроводность пористых веществ // Перспективные материалы. — 2000. — № 5. — С. 9–12.
12. Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. О механизме полиморфного перехода в кристаллах перхлората аммония // Доклады АН СССР. — 1979. — Т. 248. — № 4. — С. 862–865.
13. Stremme K.O. The crystal structures of the orientationally disordered cubic high-temperature phases of univalent metal perchlorates // Acta Chem. Scand. — 1974. — V. A28. — P. 515–527.
14. Беломестных В.Н., Похолоков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. — Томск: STT, 2001. — 226 с.
15. Hamada A., Yamamoto S., Fujiyoshi O. Crystal structure of  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  in low temperature phase // J. Korean Phys. Soc. — 1998. — V. 32. — P. S152–S155.
16. Справочник химика. Изд. 3-е, испр. Т. 1, 2. — Л.: Химия, 1971.

УДК 536.46

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О ДИФфуЗИОННО-ТЕПЛОВОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПЛАМЕНИ

Э.Р. Шрагер, И.М. Васенин, К.О. Сабденнов\*

Томский государственный университет

\*Томский политехнический университет

E-mail: sabdenov@k21.phtd.tpu.ru

*Проводится сравнение областей неустойчивого горения, полученные на основе применения различных модельных функции для скорости химической реакции. Показано сильное влияние величины энергии активации химической реакции на прогноз устойчивости горения при малых числах Льюиса Le. Дано теоретическое объяснение устойчивости горения при  $Le \approx 0$ .*

Неустойчивость ламинарного пламени приводит к широкому спектру эффектов: от его погасания до возникновения турбулентного горения с возможным переходом к детонации в замкнутых или полужамкнутых пространствах. Поэтому нахождение критериев устойчивости пламени представляет практический интерес во всех случаях, когда приходится иметь дело с процессом горения.

Различают два вида неустойчивости: диффузионно-тепловую и гидродинамическую. Первый из них возникает при нарушении баланса между тремя факторами: отводом тепла из зоны химической реакции в свежую смесь из горючего и окислителя, диффузией окислителя в зону химической реакции и скоростью ее протекания. Первые два из них характеризуются числом Льюиса  $Le = D/\kappa$ , где  $D$  и  $\kappa$  —